



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 197 05 828 A 1**

⑰ Aktenzeichen: 197 05 828.0  
⑱ Anmeldetag: 15. 2. 97  
⑲ Offenlegungstag: 20. 8. 98

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>  
**C 08 L 51/04**  
C 08 L 23/24  
C 08 L 53/00  
C 08 F 210/14  
C 08 F 285/00  
C 08 F 297/02  
C 08 L 71/12  
// C08J 5/00,5/18,  
D01F 6/26

**DE 197 05 828 A 1**

⑦ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦ Erfinder:  
Schneider, Michael, Dr., 67434 Neustadt, DE;  
Fischer, Michael, Dr., 67071 Ludwigshafen, DE;  
Gausepohl, Hermann, Dr., 67112 Mutterstadt, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤4 Wärmeformbeständiges Styrol-Copolymerisat  
⑤7 Mischung, enthaltend 50 bis 90 Gew.-% eines durch anionische Block(co)polymerisation von Styrol bzw. Styrol und 1,1-Diphenylethylen erhaltenen Styrol-Diphenylethylen-Copolymerisats oder -Blockcopolymerisats (A) und 10 bis 50 Gew.-% eines teilchenförmigen Pfropfcopolymerisats (B) mit mindestens einer Einfriertemperatur  $T_g$  von unter  $-10^\circ\text{C}$  aus mindestens 3, bevorzugt 4 Schichten bzw. Hüllen, wobei mindestens eine Hülle bzw. der Pfropfkern B1 eine Einfriertemperatur  $T_g$  von über  $25^\circ\text{C}$  und mindestens eine Hülle bzw. der Pfropfkern eine Einfriertemperatur  $T_g$  von unter  $25^\circ\text{C}$ , bevorzugt unter  $0^\circ\text{C}$  aufweist, wobei die räumliche Reihenfolge der Pfropfhüllen beliebig ist.

**DE 197 05 828 A 1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine wärmeformbeständige, schlagzähmodifizierte thermoplastische Formmasse mit einem Erweichungspunkt über 100°C auf der Grundlage eines Copolymerisats von Styrol und 1,1-Diphenylethylen (A) und eines kautschukelastischen teilchenförmigen Pfropfcopolymerisats (B).

Polystyrol-Formmassen mit einer Wärmeformbeständigkeit über 100°C (ausgedrückt z. B. durch die Erweichungstemperatur nach Vicat) werden bisher entweder durch Copolymerisation von Styrol mit  $\alpha$ -Methylstyrol, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure-N-aryl/alkylimid, (Meth)acrylsäureamid oder durch Mischen mit einem entsprechend höher erweichenden, mit Polystyrol verträglichen Polymeren wie Polycarbonat oder Polyphenylenether hergestellt. Die Schlagzähigkeit wird durch Zumischen kautschuk-elastischer teilchenförmiger Pfropfcopolymerisate erreicht.

Aus der GB-A-1 354 289 sind z. B. Copolymere von Styrol, Acrylnitril und N-Phenyl- oder N-Cycloalkyl-acrylamid bekannt, die eine erhöhte Wärmeformbeständigkeit aufweisen sollen. Die erforderlichen speziellen Acrylamid-Monomeren sind jedoch schlecht zugänglich und daher teuer.

Die Copolymerisation von Styrol und z. B. Maleinsäureanhydrid führt aus kinetischen Gründen nicht direkt zu statistischen Copolymeren (SMA) so daß deren technische Herstellung nur schwer gelingt. SMA-Copolymere wie auch Styrol/ $\alpha$ -Methylstyrol-Copolymere zeichnen sich zwar durch eine erhöhte Wärmeformbeständigkeit aus, die jedoch für viele Anwendungen nicht ausreichend ist, vor allem, weil der Anteil an diesen Comonomeren nicht beliebig erhöht werden kann, da sonst eine Unverträglichkeit mit anderen Bestandteilen, insbesondere den üblichen Pfropfkautschuken auftritt.

Mischungen von Styrolpolymeren mit anderen Polymeren zeigen bei der Verarbeitung oftmals Entmischungerscheinungen, die sich z. B. bei Spritzguß-Formmassen durch geringe Bindenahtfestigkeit äußern und die mechanischen Eigenschaften der Formkörper beträchtlich verringern können. Mischungen aus ABS- oder ASA-Pfropfkautschuken mit Polycarbonat haben zwar eine deutlich höhere Wärmeformbeständigkeit als ABS- oder ASA-Harze; diese ist jedoch für manche Anwendungen, bei denen besonders hohe Wärmeformbeständigkeit verlangt wird, wie bei Haartrocknergehäusen, in der Elektronikindustrie, oder im Motorenbereich nicht ausreichend. Durch Polycarbonat-Anteile über 50% kann die Wärmeformbeständigkeit zwar angehoben werden, die Verarbeitung wird jedoch durch ein schlechtes Fließverhalten erschwert, so daß große Formteile im Spritzguß häufig Qualitätsmängel aufweisen. Dies gilt auch für Mischungen mit Polycarbonat, bei denen der Pfropfkautschuk in der Pfropfhülle ebenso wie das Matrixmaterial  $\alpha$ -Methylstyrol enthält.

Styrolcopolymerisate mit t-Butylstyrol oder p-Methylstyrol ergeben nur einen geringen Effekt bezüglich der Wärmeformbeständigkeit und haben sich daher nicht einführen können.

In der deutschen Patentanmeldung 44 36 499 werden anionisch hergestellte Copolymere aus Styrol und 1,1-Diphenylethylen beschrieben, die sich durch eine sehr hohe Wärmeformbeständigkeit, ausgedrückt durch eine hohe Erweichungstemperatur auszeichnen, aber nur eine geringe Zähigkeit besitzen. Diese Copolymeren können auch schlagzäh modifiziert werden.

Es bestand daher die Aufgabe, Formmassen auf der Grundlage von Copolymeren aus Styrol und 1,1-Diphenylethylen (DPE) vorzuschlagen, die wärmeformbeständiger als Styrolhomopolymere sind, die gute Fließfähigkeit in der Schmelze haben, um auch komplizierte Spritzgußteile herstellen zu können und mit herkömmlichen Pfropfkautschuken schlagzäh modifizierbar sind.

Unmittelbarer Erfindungsgegenstand ist eine als Formmasse verwendbare Mischung, die enthält, bezogen auf die Summe aus A und B:

A: 50 bis 90 Gew.-% mindestens eines harten Polymeren A mit einer Einfriertemperatur  $T_g$  von über 25°C ausgewählt aus Copolymerisaten A1 aus 50 bis 99 Mol.-% einpolymerisierten Einheiten des Styrols und 1 bis 50 Mol.-% einpolymerisierten Einheiten des 1,1-Diphenylethylens und/oder Blockcopolymerisaten A2, die mindestens einen Polystyrolblock und mindestens einen Poly(Styrol/Diphenylethylen)-Block der vorstehenden Zusammensetzung aufweisen, wie sie durch anionische Block(copolymerisation von Styrol bzw. Styrol und 1,1-Diphenylethylen erhalten werden können;

B: 10 bis 50 Gew.-% eines teilchenförmigen Pfropfcopolymerisats B mit mindestens einer Einfriertemperatur  $T_g$  von unter -10°C aus, bezogen auf die Summe aus B1 bis B3 bzw. gegebenenfalls B1 bis B4:

B1: 0 bis 90 Gew.-% eines ersten Pfropfkerns B1 mit einer Einfriertemperatur  $T_g$  von mehr als 25°C aus, bezogen auf die Summe aus B11 bis B14;

B11: 50 bis 99,8 Gew.-% einpolymerisierten Einheiten mindestens eines vinylaromatischen Monomeren B11;

B12: 0,1 bis 20 Gew.-% einpolymerisierten Einheiten mindestens eines vernetzend wirkenden und ggf. pfropfaktiven zwei- oder mehrfunktionellen Monomeren B12 mit zwei oder mehr funktionellen Gruppen unterschiedlicher Reaktivität;

B13: 0,1 bis 20 Gew.-% einpolymerisierten Einheiten mindestens eines mindestens zwei- oder mehrfunktionellen, vernetzend wirkenden Monomeren B13 mit funktionellen Gruppen gleicher Reaktivität; sowie

B14: 0 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer copolymerisierbarer Monomere;

B2: 5 bis 90 Gew.-% einer ersten Pfropfhülle B2 bzw. eines Pfropfkerns mit einer Einfriertemperatur  $T_g$  von unter 0°C aus, bezogen auf die Summe aus B21 bis B24:

B21: 50 bis 99,9 Gew.-% mindestens eines Alkylacrylat-, Siloxan-, Dien- oder EPDM-Kautschuks;

B22: 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens eines polyfunktionellen, vernetzend wirkenden und/oder pfropfaktiven Monomeren B22 mit zwei oder mehr funktionellen Gruppen unterschiedlicher Reaktivität, das zugleich vernetzende und pfropfaktive Wirkung haben kann;

B23: 0 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer mit B21 und B22 copolymerisierbarer Monomere B23;

B3: 5 bis 90 Gew.-% einer (gegebenenfalls zweiten) Pfropfhülle B3 mit einer Einfriertemperatur  $T_g$  von mehr als 25°C aus, bezogen auf die Summe aus B31 bis B34:

B31: 5 bis 100% mindestens eines vinylaromatischen Monomeren;

B32: 0 bis 20% mindestens eines polyfunktionellen, vernetzend wirkenden und/oder pfropfaktiven Monomeren B32 mit zwei oder mehr funktionellen Gruppen unterschiedlicher Reaktivität, das zugleich vernetzende und pfropfaktive Wirkung haben kann;

B33: 0 bis 95% Cyclohexylmethacrylat;

B34: 0 bis 95% eines oder mehrerer copolymerisierbarer ungesättigter Monomere B34;

B4: 0 bis 50 Gew.-% mindestens einer weiteren, von B2 und/oder B3 verschiedenen Pfropfhülle B4 mit einer Einfriertemperatur  $T_g$  von mehr als 25°C, wobei die räumliche Reihenfolge der Pfropfhüllen B2, B3 und gegebenenfalls B4 beliebig ist mit der Maßgabe, daß zwischen dem Pfropfkern B1 und der Pfropfhülle B4 mindestens eine der Pfropfhüllen B2 und B3 angeordnet ist.

Allgemein sind auch Mischungen als erfindungsgemäß anzusehen, bei denen die räumliche Reihenfolge der Bestandteile B1, B2, B3 und gegebenenfalls B4 beliebig ist, solange nur entweder der Pfropfkern oder mindestens eine Pfropfhülle eine Einfriertemperatur  $T_g$  von unter 25°C und entweder der Pfropfkern oder mindestens eine Pfropfhülle eine Einfriertemperatur  $T_g$  von über 25°C aufweisen.

Auf die Reihenfolge der Bestandteile kommt es somit nicht an.

#### Bestandteil A

Bevorzugt wird als Komponente A eine Mischung verwendet sowohl aus einem Copolymerisat A1 aus 50 bis 99 Mol-% einpolymerisierten Einheiten des Styrols und 1 bis 50 Mol-% einpolymerisierten Einheiten des 1,1-Diphenylethylens als auch einem Blockcopolymerisat A2, das mindestens einen Polystyrolblock und mindestens einen Poly(Styrol/Diphenylethylen)-Block der vorstehenden Zusammensetzung aufweist, wobei die Vorstellung besteht, daß das Blockcopolymer A2 die Anbindung des Copolymerisats A1 an die Komponente B verbessert.

Als Copolymerisat A eignen sich die in der DE-A-44 36 499 beschriebenen Copolymeren (hierin mit A1 bezeichnet) die entweder aus 50 bis 99 Mol-% einpolymerisierten Styrol-Einheiten und 1 bis 50 Mol-% einpolymerisierten Einheiten des 1,1-Diphenylethylens aufgebaut sein können, wie sie durch anionische Copolymerisation von Styrol und DPE erhalten werden oder Zwei- oder Dreiblockcopolymeren aus PS- und P(S-co-DPE)-Segmenten oder statistische Copolymeren P(S-co-DPE), nachstehend mit A2 bezeichnet, sowie Mischungen aus A1 und A2.

Der teilchenförmige Pfropfkautschuk B besteht, allgemein gesprochen, aus einem Kern aus Polymeren, die entweder bei der vorgesehenen Gebrauchstemperatur der Formmassen (z. B. bei -20 bis +120°C) kautschukelastische Eigenschaften aufweist, also eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  unter 0, vorzugsweise unter -20°C besitzt und einer darauf gepfropften ein- oder mehrschichtigen Hülle, von denen mindestens eine, vorzugsweise die äußere aus Polymeren besteht, die eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  über 25°C, vorzugsweise über 100°C aufweisen. Oder man wählt einen Kern aus Polymeren, die bei der vorgesehenen Gebrauchstemperatur starre, nicht kautschukelastische Eigenschaften haben. In diesem Falle ist mindestens eine, vorzugsweise nicht die äußere Hülle aus kautschukelastischen Polymeren aufgebaut, die also eine Glasübergangstemperatur unter 0, vorzugsweise unter -20°C aufweisen.

Der Anteil der Hartkomponente A, bezogen auf die Summe aus A und B beträgt vorzugsweise 30 bis 70 und besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-%. Entsprechend beträgt der Anteil an teilchenförmigem Pfropfkautschuk B 30 bis 70 bzw. 40 bis 60 Gew.-%.

Wenn die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen für den Hartbestandteil A eine Mischung aus A1 und A2 enthalten, kann der Anteil an A2, bezogen auf A1 + A2, beliebig sein, d. h. zwischen 0 und 100 (vorzugsweise 5 bis 50 und insbesondere 5 bis 15) Gew.-% betragen.

#### A1

Die in der DE-A-44 36 499 beschriebenen Copolymeren A1 aus 50 bis 99 Mol-% einpolymerisierten Styrol-Einheiten und 1 bis 50 Mol-% einpolymerisierten Einheiten des 1,1-Diphenylethylens können durch anionische Copolymerisation von Styrol und DPE erhalten werden.

Für das Polymerisationsverfahren sind die üblichen Vorkehrungen zu treffen, die die anionische Copolymerisation erfordert, d. h. absoluter Ausschluß von Wasser, Sauerstoff und polaren, insbesondere wasserähnlichen Stoffen, wie Alkoholen, Carbonsäuren und generell Stoffen mit beweglichen Wasserstoffatomen.

Anstelle von 1,1-Diphenylethylen können dessen an den aromatischen Ringen ggf. mit Alkylgruppen mit bis zu 22 C-Atomen substituierte Derivate eingesetzt werden. Bevorzugte Alkylgruppen weisen 1 bis 4 C-Atome auf. Besonders bevorzugt wird jedoch das unsubstituierte 1,1-Diphenylethylen selbst verwendet.

Anstelle von Styrol können dessen in  $\alpha$ -Stellung oder am aromatischen Ring mit Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen substituierte Derivate eingesetzt werden. Bevorzugt wird  $\alpha$ -Methylstyrol und besonders bevorzugt unsubstituiertes Styrol selbst verwendet.

Das molare Verhältnis der DPE-Einheiten zu Styrol-Einheiten, liegt im allgemeinen im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 25, vorzugsweise von 1 : 1,05 bis 1 : 15 und besonders bevorzugt im Bereich von 1 : 1,1 bis 1 : 10. Da Diphenylethylen mit den technisch üblichen Verfahren für sich allein nicht polymerisiert, sind Produkte mit molaren Verhältnissen von mehr als 1 : 1 nicht auf einfachem Wege zugänglich.

Die anionische Polymerisation wird in üblicher Weise in einem chemisch indifferenten Lösungsmittel vorgenommen. Generell eignen sich aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Ethylbenzol oder Xylol.

Es können auch Kohlenwasserstoffe verwendet werden, in denen das im Verlauf der Reaktion entstehende Copolymer nicht löslich ist. In diesem Fall findet eine Fällungspolymerisation oder, bei Verwendung eines Dispergierhilfsmittels eine Dispersionspolymerisation statt. Als Lösungsmittel für ein derartiges Verfahren eignen sich beispielsweise Butan, Pentan, n-Hexan, Isopentan, Heptan, Octan und Isooctan.

Die Polymerisation wird im allgemeinen durch eine Alkalimetallverbindung, insbesondere des Lithiums initiiert. Beispiele für Initiatoren sind Methylolithium, Ethyllithium, Propyllithium, n-Butyllithium, sek. Butyllithium und tert.-Butyllithium. Die metallorganische Verbindung wird in der Regel als Lösung in einem chemisch indifferenten (inerten) Kohlenwasserstoff zugesetzt. Die Dosierung richtet sich nach dem angestrebten Molekulargewicht des Polymeren, liegt aber in der Regel im Bereich von 0,002 bis 5 Mol-%, wenn man sie auf die Monomeren bezieht.

Zur Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit können geringe Mengen eines polaren, aprotischen Lösungsmittels ("Cosolvens" zugesetzt werden. Geeignet sind beispielsweise Diethylether, Diisopropylether, Diethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldibutylether oder insbesondere Tetrahydrofuran. Das Cosolvens wird bei dieser Verfahrensvariante in der Regel in einer geringen Menge von ca. 0,5–5 Vol-% zugesetzt, besonders bevorzugt ist THF in einer Menge von 0,1–0,3 Vol-%. In reinem THF werden die Reaktionsparameter ungünstig beeinflusst.

Die Polymerisationstemperatur kann zwischen etwa 0 und 130°C liegen. Bevorzugt sind Temperaturen von 50 bis 90°C. Im allgemeinen wird unter isothermen Bedingungen, d. h. unter Konstanzhaltung der Polymerisationstemperatur polymerisiert. Man kann die Temperatur aber auch ansteigen lassen, beispielsweise beginnend bei 30 und endend bei 120°C, so daß die Reaktionswärme nicht unmittelbar aus dem Reaktor, sondern erst in einem nachgeschalteten Kühler abgeführt werden muß. Besonders zweckmäßig ist es, zunächst isotherm zu polymerisieren und gegen Ende der Polymerisation, d. h. bei geringen Monomerkonzentrationen die Temperatur adiabatisch ansteigen zu lassen, um die Polymerisationszeiten kurz zu halten.

## A2

Bei der Komponente A2 handelt es sich um Blockcopolymerisate mit Blöcken z. B. der allgemeinen Strukturen (a-b)<sub>n</sub>, a-b-a, b-a-b, X[(a-b)<sub>n</sub>]<sub>m</sub>, X[(b-a)<sub>n</sub>]<sub>m</sub>, X[(a-b-a)<sub>n</sub>]<sub>m</sub> und X[(b-a-b)<sub>n</sub>]<sub>m</sub>, wobei a für einen Block eines Copolymeren aus den Monomeren Styrol und DPE, b für einen Styrol-Block, X für den Rest eines m-funktionellen Kopplungsmittels, n für eine ganze Zahl im Bereich von z. B. 1 bis 5 und m für eine ganze Zahl im Bereich von z. B. 2 bis 20 stehen.

Das Kopplungsmittel X reagiert nach der Polymerisation mit den lebenden anionischen Kettenenden, wodurch die vorstehend beschriebenen Strukturen entstehen. Beispiele für geeignete Kopplungsmittel sind in den US 3 985 830, 3 280 084, 3 637 554 und 4 091 053 zu finden. Als Beispiel seien epoxidierte Glyceride wie epoxidiertes Leinsamenöl oder Sojaöl genannt; geeignet ist auch Divinylbenzol. Befindet sich das lebende anionische Ende auf der Seite des b-Blocks, dann wird bevorzugt mit Verbindungen gekoppelt, die Epoxi- und/oder Estergruppen enthalten; bildet jedoch der a-Block das aktive Ende, wird bevorzugt Divinylbenzol zur Kopplung eingesetzt.

Die Blockübergänge können sowohl scharf getrennt oder verschmiert sein. Unter verschmiertem Übergang versteht man ein Kettenstück des Moleküls, in dem die Monomerzusammensetzung des Blocks a in die des Block b mehr oder minder statistisch verteilt übergeht. Das angestrebte Molekulargewicht der Blöcke wird über das Verhältnis von Initiator zu Monomer eingestellt.

A2 kann für sich alleine eingesetzt werden; aus wirtschaftlichen Gründen ist jedoch eine Mischung mit A1 vorzuziehen. A1 kann ebenfalls für sich alleine eingesetzt werden; aus technischen Gründen ist jedoch eine Mischung mit A2 vorzuziehen, da A2, wie erwähnt zur Verträglichkeitsvermittlung mit der Pfröpfhülle des teilchenförmigen Pfröpfkautschuk B dienen kann.

Der Styrol-Anteil im Poly(S-co-DPE)-Block von A2 sollte zweckmäßig dem Styrol-Anteil in A1 ähnlich sein oder damit übereinstimmen um eine gute Verträglichkeit und Phasenanbindung zu erzielen.

Im einzelnen besteht der Pfröpfkautschuk B beispielsweise aus entweder einem kautschukartigen Pfröpfkern mit einer Glasübergangstemperatur T<sub>g</sub> unter 0°C, vorzugsweise aus einem Polyalkylacrylat mit einem mindestens 4 C-Atome aufweisenden Alkohol (insbesondere Poly-n-BA) oder einem Polydien sowie einer Schale aus einem (Co)polymeren mit einer Glasübergangstemperatur T<sub>g</sub> über 25°C, das mit dem DPE-Copolymeren A verträglich ist, vorzugsweise PS oder Polycyclohexylmethacrylat;

oder aus einem harten Pfröpfkern aus einem Material mit einer Glasübergangstemperatur T<sub>g</sub> über 0°C, vorzugsweise Polystyrol; einer ersten (inneren) Schale aus einem kautschukartigen Material mit einer Glasübergangstemperatur T<sub>g</sub> unter 0°C, vorzugsweise einem Polyalkylacrylat mit einem mindestens 4 C-Atome aufweisenden Alkohol; sowie einer äußeren Schale aus einem (Co)polymeren, das mit dem DPE-haltigen Copolymeren verträglich ist, vorzugsweise PS oder Polycyclohexylmethacrylat.

## Pfröpfgrundlage B1

Erfindungsgemäß besteht das teilchenförmige Pfröpfcopolymerisat, das durch mehrstufige Emulsionspolymerisation erhalten wird, entweder aus einer Pfröpfgrundlage (Pfröpfkern) B1, einer ersten Pfröpfhülle B2, (die aber auch als Pfröpfkern B2 aufgefaßt werden kann, wenn ihr keine Pfröpfgrundlage B1 vorausgeht) und einer oder mehreren Pfröpfhüllen B3 und gegebenenfalls B4.

Die Pfröpfgrundlage B1 kann also fehlen oder sie macht 0–90 (meist 5–90; insbesondere 5–50) Gew.-% des teilchenförmigen Pfröpfcopolymerisats aus.

Besonders bevorzugt ist die Pfröpfgrundlage B1 in einem Anteil von 5 bis 25 Gew.-% in den erfindungsgemäßen Pfröpfcopolymerisaten enthalten.

Die Pfröpfgrundlage B1 besteht aus einem Material, das eine Glasübergangstemperatur von mindestens 0°C, bevorzugt mindestens 50°C, insbesondere von 80 bis 130°C aufweist.

Die Pfröpfgrundlage B1 ist aufgebaut aus den Monomeren B11 und gegebenenfalls B12 bis B14. B11 wird in einem Anteil von 50 bis 99,8 Gew.-%, bevorzugt von 60 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt von 60 bis 98 Gew.-%, bezogen auf die Summe von B11 bis B14 verwendet und besteht aus mindestens einem vinylaromatischen Monomeren. Beispiele für vinylaromatische Monomere sind Styrol, α-Methylstyrol oder kernalkylierte Styrole wie p-Methylstyrol oder p-t-Bu-

tylstyrol. Besonders bevorzugt werden Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol oder p-Methylstyrol oder deren Mischungen eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt wird Styrol verwendet.

Die Komponente B1 kann neben den Monomeren B11 auch damit copolymerisierbare Monomere B12 bis B14 enthalten. Als Beispiele für Monomere B12 seien Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Glycidylmethacrylat, Phenoxyethylacrylat, Maleinsäureanhydrid oder Vinylmethylether zu nennen. Selbstverständlich können auch Mischungen unterschiedlicher Monomere B12 eingesetzt werden. Zu den bevorzugten Monomeren B12 zählen Acrylnitril und Methylmethacrylat. Erfindungsgemäß beträgt der Anteil der Monomeren B12 von 0 bis 50, bevorzugt von 0 bis 39 Gew.-%, insbesondere von 0 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten B11 bis B14.

Des weiteren enthält die Pfropfgrundlage vernetzende Monomere B13 und B14. B13 bildet einen Anteil von 0,1 bis 20, bevorzugt 0,5 bis 10, besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus B11 bis B14. Als vernetzendes Monomer B13 kann Dihydrodicyclopentadienylacrylat B131 allein oder in Kombination mit mindestens einem anderen Vernetzer mit zwei oder mehr funktionellen Gruppen unterschiedlicher Reaktivität B132 enthalten. B13 besteht demnach aus 0,1 bis 100, bevorzugt von 25 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus B131 und B132, aus B131 und einer hierzu komplementären Menge B132. Besonders bevorzugt enthält die Vernetzerkomponente von 50 bis 100 Gew.-% B131 und von 0 bis 50 Gew.-% B132.

Beispiele geeigneter Vernetzer B132 sind ethylenisch ungesättigte Monomere, die Epoxy-, Hydroxy-, Carboxyl-, Amino- oder Säureanhydridgruppen tragen. Hierzu zählen Hydroxy- $C_{1-10}$ -alkylacrylate oder Hydroxy- $C_{1-10}$ -alkylmethacrylate, insbesondere Hydroxyethylacrylat oder Hydroxy-n-propylacrylat. Ferner kommen Allylmethacrylat, Methacrylmethacrylat, Acryloylalkoxysilane oder Methacryloylalkoxysilane in Betracht. Besonders häufig verwendet werden zum Beispiel  $\beta$ -Methacryloyloxyethyl-dimethoxymethylsilan,  $\gamma$ -Methacryloyloxy-n-propylmethoxydimethylsilan,  $\gamma$ -Methacryloyl-oxy-n-propylmethoxymethylsilan,  $\gamma$ -Methacryloyloxy-n-propyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -Methacryloyloxy-n-propyldimethoxymethylsilan,  $\gamma$ -Methacryloyloxy-n-propyldiethoxy-methylsilan,  $\delta$ -Methacryloyloxy-n-butyldiethoxymethylsilan.

Zu den bevorzugten Mischungen der Vernetzer B131 und B132 zählen Mischungen aus Dihydrodicyclopentadienylacrylat und Hydroxyethylacrylat; Dihydrodicyclopentadienylacrylat und Allylmethacrylat; Dihydrodicyclopentadienylacrylat, Hydroxyethylacrylat und Allylmethacrylat; Dihydrodicyclopentadienylacrylat, Allylmethacrylat und  $\beta$ -Methacryloyl-oxyethyl-dimethoxymethylsilan; Dihydrodicyclopentadienylacrylat und  $\beta$ -Methacryloyl-oxyethyl-dimethoxymethylsilan.

Darüber hinaus ist die Pfropfgrundlage B1 erfindungsgemäß aufgebaut aus von 0,1 bis 20, bevorzugt von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten B11 bis B14, mindestens eines Vernetzers mit zwei oder mehr funktionellen Gruppen gleicher Reaktivität (B14). Besonders bevorzugte Pfropfcopolymerisate enthalten B14 in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus B11 bis B14. Prinzipiell können die B13 und B14 in jedem Verhältnis zueinander stehen. Bevorzugte Pfropfgrundlagen B1 enthalten jedoch B13 und B14 im Verhältnis von 1 : 0,75 bis 1 : 5. Der Anteil an B14 kann aber auch darunter liegen, beispielsweise bis 1 : 0,5 betragen. Auch kommen höhere Anteile an B14 in Betracht. So können die Verhältnisse von B13 zu B14 bis 1 : 10 betragen. Besonders bevorzugt beträgt das Verhältnis von B13 zu B14 von 1 : 0,8 bis 1 : 3, oder 1 : 1 bis 1 : 3, insbesondere von 1 : 0,9 bis 1 : 2, beispielsweise 1 : 1 oder 1 : 1,5.

Geeignete Vernetzer B14 sind z. B. Acrylate oder Methacrylate mehrwertiger Alkohole. Bevorzugt sind Monoalkylenglycoldi(meth)-acrylate, z. B.  $C_{2-4}$ -Alkylenglycoldiacrylate wie Ethylenglycoldiacrylat, n-Propylenglycoldiacrylat, 1,3-n-Butylenglycoldiacrylat oder 1,4-n-Butylenglycoldiacrylat. Außerdem kommen Di-, Tri- oder Tetraalkylenglycoldimethacrylate in Betracht, bevorzugt  $C_{2-4}$ -Alkylenglycoldimethacrylate wie Ethylenglycoldimethacrylat, n-Propylenglycoldimethacrylat, 1,3-n-Butylenglycoldimethacrylat oder 1,4-n-Butylenglycoldimethacrylat. Acrylate oder Methacrylate von Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Inositol oder ähnlicher Zuckeralkohole sind auch geeignete Vernetzer. Als weitere geeignete Vernetzer sind Acryl- oder Methacrylamide von Ethylendiamin oder anderen aliphatischen Di- oder Polyaminen zu nennen. Darüber hinaus können Diallylmalat, Diallylfumarat oder Diallylphthalat, Triacryl- oder Trimethacrylamide, Triallylcyanurat oder Triallylisocyanurat sowie Vinylbenzole wie Divinylbenzol oder Trivinylbenzol als Vernetzer verwendet werden.

Die Wahl des Vernetzers B14 richtet sich danach, welche Art Netzwerk die Pfropfgrundlage B1 aufweisen soll. Ein kompaktes Netzwerk ergibt sich beispielsweise, wenn B131 zusammen mit Divinylbenzol verwendet wird, während ein relativ lockeres Netzwerk erhalten wird, wenn z. B. B131 zusammen mit Tetraethylenglycoldiacrylat oder -dimethacrylat eingesetzt wird. Zu den besonders bevorzugten Vernetzermischungen zählen Dihydrodicyclopentadienylacrylat und Butandioldiacrylat; Dihydrodicyclopentadienylacrylat und Divinylbenzol; Dihydrodicyclopentadienylacrylat und Diethylenglycoldiacrylat sowie Dihydrodicyclopentadienylacrylat und Tetraethylenglycoldimethacrylat.

Des weiteren sind bevorzugt Dihydrodicyclopentadienylacrylat, Butandioldiacrylat und Allylmethacrylat; Dihydrodicyclopentadienylacrylat, Butandioldiacrylat und Hydroxyethylacrylat; Dihydrodicyclopentadienylacrylat, Butandioldiacrylat und Divinylbenzol; Dihydrodicyclopentadienylacrylat, Hydroxyethylacrylat und Divinylbenzol oder Diethylenglycoldiacrylat oder Tetraethylenglycoldimethacrylat; Dihydrodicyclopentadienylacrylat, Hydroxyethylacrylat, Allylmethacrylat und Divinylbenzol oder Diethylenglycoldiacrylat oder Tetraethylenglycoldimethacrylat; Dihydrodicyclopentadienylacrylat, Allylmethacrylat,  $\beta$ -Methacryloyloxyethyl-dimethoxymethylsilan und Divinylbenzol oder Diethylenglycoldiacrylat oder Tetraethylenglycoldimethacrylat; Dihydrodicyclopentadienylacrylat,  $\beta$ -Methacryloyloxyethyl-dimethoxymethylsilan und Divinylbenzol oder Diethylenglycoldiacrylat oder Tetraethylenglycoldimethacrylat.

Die Pfropfgrundlage B1 hat in der Regel eine Teilchengröße ( $d_{50}$ ) von 80 nm oder mehr, beispielsweise 200 nm oder darüber. Im allgemeinen werden Teilchengrößen ( $d_{50}$ ) von 1000 nm nicht überschritten. Die erfindungsgemäßen Pfropfgrundlagen können aber auch größere Teilchengrößen ( $d_{50}$ ) haben, beispielsweise bis zu 1200 nm, oder bis zu 3000 nm. Besonders bevorzugt hat die Pfropfgrundlage A eine Teilchengröße ( $d_{50}$ ) im Bereich von 200 bis 800 nm. Bei der Angabe der mittleren Teilchengröße handelt es sich in allen Fällen um das Gewichtsmittel der Teilchengröße, wie sie mittels einer analytischen Ultrazentrifuge nach der Methode von Scholtan und Lange, Kolloid-Z. und Z.-Polymere 250 (1972), Seiten 782 bis 796, bestimmt werden kann. Dieses Verfahren liefert die integrale Massenverteilung des Teilchendurchmessers einer Probe. Hieraus läßt sich entnehmen, wieviel Gewichtsprozent der Teilchen einen Durchmesser gleich oder

kleiner einer bestimmten Größe haben. Der mittlere Teilchendurchmesser, der gewöhnlich als  $d_{50}$ -Wert der integralen Massenverteilung bezeichnet wird, ist dabei als der Teilchendurchmesser definiert, bei dem 50 Gew.-% der Teilchen einen kleineren Durchmesser haben als der Durchmesser, der dem  $d_{50}$ -Wert entspricht. Ebenso haben dann 50 Gew.-% der Teilchen einen größeren Durchmesser als der  $d_{50}$ -Wert.

- 5 Die Pflropfgrundlage B1 hat, als Maß für die Vernetzung, in der Regel einen Gelgehalt von mindestens 90, bevorzugt mindestens 95%, wobei der Gelgehalt als Verhältnis von im Lösungsmittel (Toluol) unlöslicher Masse zu Gesamtmasse definiert ist. Als Quellungsindex wird das Verhältnis von im Lösungsmittel (Toluol) gequollener zu ungequollener Masse bezeichnet und beträgt für die Pflropfgrundlage im allgemeinen 7 bis 15.

- Erfindungsgemäß enthalten die Pflropfcopolymerisate 5 bis 90, bevorzugt 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Summe von B1 bis B4, einer ersten Pflropfhülle (Pflropfauflage) B2. Wenn B1 fehlt, bildet B2 den Pflropfkern. Für B2 ist kennzeichnend, daß die Glasübergangstemperatur  $T_g$  höchstens 0°C, bevorzugt höchstens -20°C, insbesondere von -100 bis -30°C beträgt. Besonders bevorzugt bildet die Pflropfauflage B2 einen Anteil von 40 bis 70 Gew.-% des Pflropfcopolymerisats B, bezogen auf B1 bis B4.

- Zur Pflropfung von B1 bzw. Herstellung einer Pflropfhülle B2 wird mindestens ein Monomer B21, in der Regel mindestens ein vernetzendes Monomer B22 und wenn nötig mindestens ein mit B21 copolymerisierbares weiteres Monomer B23 copolymerisiert. Dabei beträgt der Anteil an B21 erfindungsgemäß 50 bis 100 Gew.-%, der des Vernetzers B22 0 bis 20 Gew.-% und der des Monomeren B23 0 bis 50 Gew.-%. Bevorzugte Pflropfauflagen sind aufgebaut aus 60 bis 99,9, insbesondere 65 bis 99 Gew.-% B21, 0,1 bis 10, insbesondere von 1 bis 5 Gew.-% B22 und 0 bis 39,9, insbesondere 0 bis 30 Gew.-% B23.

- 20 Die Gewichtsangaben beziehen sich dabei jeweils auf die Summe der Komponenten B21 bis B23.

- Als Monomere B21 kommen Acrylsäurealkylester, Acrylsäurephenylalkylester oder Acrylsäurephenoxyalkylester mit bis zu 18 C-Atomen, insbesondere solche mit 2 bis 8 C-Atomen im Alkylrest allein oder in Mischung in Betracht. Insbesondere sind Acrylsäure-nbutylester und Acrylsäure-2-ethylhexylester geeignet sowie deren Mischungen geeignet. Weiterhin können alle ansonsten bekannten Kautschukelastomeren bildenden Monomere wie Diene, beispielsweise 1,3-Butadien, Isopren, Dimethylbutadien und Organosiloxane wie Dimethylsiloxane alleine oder in Mischungen verwendet werden. Es sind auch Mischungen aus Alkylacrylaten und Dienen in beliebiger Zusammensetzung möglich.

- Beispiele für die Monomeren B23 sind von B21 unterschiedliche Acrylsäure- oder Methacrylsäurederivate, darunter bevorzugt deren Ester oder Amide. Daneben kommen bevorzugt Styrol, kernsubstituierte Styrole,  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylnitril, Butadien oder Isopren als copolymerisierbare Monomere B23 in Betracht. Es können selbstverständlich auch Mischungen unterschiedlicher Monomere B23 verwendet werden.

- Zur Herstellung der Komponente B2 wird erfindungsgemäß mindestens ein Vernetzer verwendet, wobei die mehrfunktionellen Monomeren verwendet werden können, wie sie oben mit B131 und B132 für die Herstellung der Pflropfgrundlage B1 beschrieben sind. Natürlich können die jeweiligen Mengenverhältnisse und Monomerkombinationen unabhängig von der Herstellung von B1 gewählt werden.

- 35 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Pflropfcopolymerisate erfolgt in Emulsion, bevorzugt in wäßriger Emulsion.

- Für die Herstellung in wäßriger Emulsion können die üblichen Emulgatoren wie Alkalisalze von Alkyl- oder Alkylarylsulfonsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholsulfonate, Salze höherer Fettsäuren mit 10 bis 30 C-Atomen oder Harzseifen verwendet werden. Vorzugsweise werden Natriumsalze von Alkylsulfonaten oder von Fettsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen verwendet. Bevorzugt werden Emulgatoren in Mengen von 0,3 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eingesetzt. Als Polymerisationsinitiatoren dienen insbesondere die gebräuchlichen Persulfate, wie Kaliumperoxodisulfat; es sind jedoch auch Redoxsysteme geeignet, die niedrigere Polymerisationstemperaturen erlauben. Die Menge an Initiatoren (z. B. von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der für die Herstellung der Pflropfgrundlage A verwendeten Monomeren) richtet sich in bekannter Weise nach dem gewünschten Molekulargewicht.

- 45 Als Polymerisationshilfsstoffe können die üblichen Puffersubstanzen verwendet werden, durch welche ein pH-Wert von bevorzugt 6 bis 9 eingestellt wird, z. B. Natriumhydrogencarbonat oder Natriumpyrophosphat. Weitere Polymerisationshilfsstoffe sind Molekulargewichtsregler, wie Mercaptane, Terpinole oder dimeres  $\alpha$ -Methylstyrol. Molekulargewichtsregler werden z. B. in einer Menge bis zu 3 Gew.-% eingesetzt, bezogen auf das Gesamtgewicht der für die Herstellung der Pflropfgrundlage B1 verwendeten Monomeren.

- 50 Für die Herstellung der Pflropfgrundlage B1 wird zunächst ein vernetzter Saatlatex aus einem Monomeren B11, bevorzugt Styrol und mindestens einem vernetzenden Monomeren hergestellt. Im allgemeinen hat der Saatlatex eine mittlere Teilchengröße  $d_{50}$  von 20 bis 200 nm, bevorzugt von 50 bis 100 nm. Anschließend wird der Saatlatex mit weiteren Monomeren, Vernetzern, Emulgatoren, Polymerisationshilfsstoffen und Initiatoren zu der Pflropfgrundlage B1 umgesetzt.

- Es ist vorteilhaft, die Pflropfcopolymerisation der die Komponenten B2 bildenden Monomeren ebenfalls in wäßriger Emulsion zweckmäßig im gleichen System wie die Polymerisation der Pflropfgrundlage B1 durchzuführen. Dabei können weiterer Emulgator und Initiator zugegeben werden. Diese können zwar, müssen aber nicht mit den zur Herstellung von B1 verwendeten Emulgatoren bzw. Initiatoren identisch sein. Emulgator, Initiator und Polymerisationshilfsstoffe können jeweils allein oder in Mischung zusammen mit der Emulsion der Pflropfgrundlage B1 vorgelegt werden. Sie können aber auch allein oder in Mischung zusammen mit den für die Pflropfauflage B2 verwendeten Monomeren zur Emulsion von B11 zugegeben werden. Es können zum Beispiel der Initiator und als Polymerisationshilfsmittel eine Puffersubstanz zusammen mit der Emulsion der Pflropfgrundlage B1 vorgelegt werden, und anschließend die Monomeren für die Pflropfauflage B2 gemeinsam mit dem Emulgator zutropft werden.

- 60 Am einfachsten wird B1 und B2 nacheinander im gleichen Gefäß polymerisiert ("Eintopfverfahren"). Dabei beträgt das Verhältnis der Zulaufmengen (Zulaufverhältnisse) Z1 und Z2 zueinander 0,05 bis 10, bevorzugt 0,1 bis 10 und besonders bevorzugt 0,2 bis 3.

Dabei bedeutet Z1 das Verhältnis der Menge der Monomeren B11 bis B14 [g/h] zur Menge der Monomeren B21 bis B23 [g/h]; Z2 bedeutet das Verhältnis der Menge Emulgator für B1 [g/h] zur Menge Emulgator für B2 [g/h].

Die Pflropfcopolymerisation wird im allgemeinen so gesteuert, daß ein Massenverhältnis von Pflropfgrundlage B1 zu



Pfropfaufgabe B2 von bevorzugt 1 : 0,5 bis 1 : 20, besonders bevorzugt von 1 : 1 bis 1 : 10 resultiert. Ganz besonders bevorzugte erfindungsgemäße Pfropfcopolymerisate weisen Massenverhältnisse von B1 zu B2 von 1 : 3 bis 1 : 8 auf.

Die erfindungsgemäßen Pfropfcopolymerisate weisen neben den Bestandteilen B1 (gegebenenfalls) und B2 eine zweite bzw. erste Pfropfhülle B3 mit einer Glasübergangstemperatur von mindestens 25°C auf. Diese sollte in einer Menge von 5 bis 90 Gew.-%, bevorzugt von 15 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 25 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten B1 bis B3, in den erfindungsgemäßen Pfropfcopolymerisaten enthalten sein.

B3 besteht seinerseits im allgemeinen aus 0 bis 100 Gew.-% mindestens eines vinylaromatischen Monomeren B31; 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines polyfunktionellen, vernetzenden Monomeren B32, wie oben z. B. für B22 angegeben; 0 bis 100 Gew.-% Cyclohexylmethacrylat (B33) sowie 0 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer copolymerisierbarer ungesättigter Monomeren B34: Die letztgenannten Monomeren können der Art nach den oben genannten Monomeren B23 entsprechen.

Eine weitere Pfropfhülle B14 kann vorgesehen werden. Wenn eine solche weitere Pfropfhülle B14 aufgebracht werden soll, so kann sie beliebige Monomere enthalten.

Es ist vorteilhaft, die Pfropfcopolymerisation der weiteren Pfropfaufgaben B13 und gegebenenfalls B14 wiederum in wässriger Emulsion in Gegenwart des als Pfropfgrundlage dienenden Pfropfcopolymerisates aus B1 und B2 bzw. B2 allein durchzuführen. Die Pfropfpolymerisation kann jedoch, wie auch die Herstellung der Pfropfgrundlage B1 und der ersten Pfropfhülle B2, in Suspension, Masse oder Lösung erfolgen. Sie kann im gleichen System wie die Polymerisation des Pfropfcopolymerisates aus B1, B2, sowie gegebenenfalls B3 vorgenommen werden, wobei weiterer Emulgator und Initiator zugegeben werden können. Diese können zwar, brauchen aber nicht mit den zur Herstellung der Pfropfgrundlage B1 und der Pfropfaufgabe B2 und gegebenenfalls B3 identisch sein. Im übrigen gilt für die Wahl und Kombination von Emulgatoren und Polymerisationshilfsstoffen, sowie für die Wahl des Herstellungsverfahrens das bei der Herstellung der Pfropfgrundlage B11 gesagte.

Die erfindungsgemäßen Pfropfcopolymerisate weisen im allgemeinen mittlere Teilchengrößen ( $d_{50}$ ) von 100 bis 10 000, bevorzugt von 250 bis 5000 nm auf. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Pfropfcopolymerisate haben mittlere Teilchendurchmesser ( $d_{50}$ ) im Bereich von 500 bis 2000 nm, beispielsweise 500 bis 800 nm oder 800 bis 12 000 nm. Die erfindungsgemäßen Pfropfcopolymerisate können sowohl eine enge als auch breite Teilchengrößenverteilung aufweisen. Bevorzugt haben sie eine enge Teilchengrößenverteilung.

Das Pfropfcopolymerisat B kann auch ein Gemisch aus Teilchen zweier verschiedener Größenklassen sein; Die entsprechenden ( $d_{50}$ )-Werte können z. B. Paare von 100 und 500 nm, 400 und 800 nm oder 400 und 1500 nm bilden (sog. "bimodale Teilchengrößenverteilung"). Dabei ist die Teilchengrößenverteilung definiert als der Quotient  $Q = (d_{90} - d_{10})/d_{50}$ . Der ( $d_{10}$ )- und der ( $d_{90}$ )-Wert sind entsprechend dem ( $d_{50}$ )-Wert definiert, jedoch auf eine Häufigkeit von 10 bzw. 90 Gew.-% aller Teilchen bezogen. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Pfropfcopolymerisate weisen Q-Werte von 0,3 oder kleiner, insbesondere von 0,15 oder kleiner auf.

Selbstverständlich ist die Herstellung der teilchenförmigen Pfropfcopolymerisate B auch durch alle sonstigen bekannten Verfahren in Lösung, Masse, Suspension, Mikrosuspension oder durch kombinierte Verfahren möglich. Masse-Suspensionsverfahren und Mikrosuspensionsverfahren werden vorzugsweise dann verwendet, wenn Teilchengrößen von mehr als 1000 nm eingestellt werden sollen.

Vorzugsweise dann, wenn es sich um bimodal verteilte Kautschukteilchen handeln soll, jedoch auch in anderen Fällen der Modifizierung, können die erfindungsgemäßen Formmassen auch ein weiteres Pfropfcopolymerisat in eine Menge von z. B. bis zu 90 Gew.-% bezogen auf das erste Pfropfcopolymerisat enthalten. Dieses Pfropfcopolymerisat B' kann z. B. aus einem Kern aus kautschukartigem Material mit einer Glasübergangstemperatur  $T_g$  unter 25°C, und mindestens einer weiteren Pfropfhülle mit  $T_g$  über 25°C bestehen. Für die Zusammensetzung dieses Pfropfkautschuks, seine Herstellung und die infragekommenden Teilchengrößen gilt das für B gesagte.

Es ist aber auch möglich, durch geeignete Maßnahmen eine bimodale Verteilung der Teilchengrößen während einer einzigen, mehrstufigen Emulsionspolymerisation zu erhalten. Dies gelingt beispielsweise durch gezielte Zugabe von Saatlatices während der Umsetzung, wobei z. B.  $d_{50}$ -Werte (Verteilungsmaxima) um 170 einerseits und um 500 nm andererseits beobachtet werden.

#### Zusätze

Die erfindungsgemäße thermoplastische Formmasse kann weiterhin ein oder mehrere weitere Polymere oder Copolymere (C) von vinylaromatischen Verbindungen enthalten, beispielsweise Polystyrol, Styrol-Butadien-Blockcopolymerisate und andere, mit A verträgliche Polymere wie z. B. Polyphenylenether D. Die weiteren Polymeren C bzw. D können z. B. einen Anteil von jeweils bis zu 90 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse haben, bei entsprechend verringerten Anteilen der anderen Bestandteile.

Die erfindungsgemäße thermoplastische Formmasse kann weiterhin bis zu 90 Gew.-% mindestens eines üblichen Zusatzstoffs E enthalten. Dessen Anteil beträgt jedoch meistens nicht mehr als 50, vorzugsweise 0,1 bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von A bis E.

Übliche Zusatzstoffe sind beispielsweise Glasfasern, Flammenschutzmittel, Stabilisatoren und Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Farbstoffe und Pigmente oder Weichmacher.

Es können Glasfasern aus E-, A-, oder C-Glas verwendet werden. Meist sind die Glasfasern mit einer Schlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet. Der Durchmesser der Glasfasern liegt im allgemeinen zwischen 6 und 20  $\mu\text{m}$ . Es können sowohl Endlosfasern (rovings) als auch Schnittglasfasern mit einer Länge von 1 bis 10 mm, bevorzugt von 3 bis 6 mm, eingearbeitet werden.

Pigmente und Farbstoffe sind allgemein in Mengen bis zu 6, bevorzugt von 0,5 bis 5 und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf A bis E enthalten.

Die Pigmente zur Einfärbung von Thermoplasten sind allgemein bekannt, siehe z. B. R. Gächter und H. Müller, Ta-

schenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, S. 494 bis 510. Als erste bevorzugte Gruppe von Pigmenten sind Weißpigmente zu nennen wie Zinkoxid, Zinksulfid, Bleiweiß ( $2 \text{ PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ ), Lithopone, Antimonweiß und Titandioxid. Von den beiden gebräuchlichsten Kristallmodifikationen (Rutil- und Anatas-Typ) des Titandioxids wird insbesondere die Rutilform zur Weißfärbung der Formmassen verwendet.

- 5 Schwarze Farbpigmente, die eingesetzt werden können, sind Eisenoxidschwarz ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Spinellschwarz ( $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_4$ ), Manganschwarz (Mischung aus Mangandioxid, Siliciumdioxid und Eisenoxid), Kobaltschwarz und Antimonschwarz sowie besonders bevorzugt Ruß, der meist in Form von Furnace- oder Gasruß eingesetzt wird (siehe hierzu G. Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag (1988), S. 78ff).

- 10 Selbstverständlich können zur Einstellung bestimmter Farbtöne anorganische Buntpigmente wie Chromoxidgrün oder organische Buntpigmente wie Azopigmente oder Phthalocyanine eingesetzt werden. Derartige Pigmente sind allgemein im Handel üblich.

- Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren, die den thermoplastischen Formmassen gemäß der Erfindung zugesetzt werden können, sind z. B. Halogenide von Metallen der Gruppe I des Periodensystems, z. B. Natrium-, Kalium-, Lithium-Halogenide, gegebenenfalls in Verbindung mit Kupfer-(I)-Halogeniden, z. B. Chloriden, Bromiden oder Iodiden. Die Halogenide, insbesondere des Kupfers, können auch noch elektronenreiche p-Liganden enthalten. Als Beispiele für derartige Kupferkomplexe seien Cu-Halogenid-Komplexe mit z. B. Triphenylphosphin genannt. Weiterhin können Zinkfluorid oder Zinkchlorid verwendet werden. Ferner sind sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, substituierte Vertreter dieser Gruppe, sekundäre aromatische Amine, gegebenenfalls in Verbindung mit phosphorhaltigen Säuren bzw. deren Salze, und Mischungen dieser Verbindungen, vorzugsweise in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf die

- 20 Komponenten A bis E, einsetzbar. Beispiele für UV-Stabilisatoren sind verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten A bis E, eingesetzt werden.

- Gleit- und Entformungsmittel, die in der Regel in Mengen bis zu 1 Gew.-% der thermoplastischen Formmassen zugesetzt werden, sind Stearinsäure, Stearylalkohol, Stearinsäurealkylester und -amide sowie Ester des Pentaerythrits mit langkettigen Fettsäuren. Es können auch Salze des Calciums, Zinks oder Aluminiums der Stearinsäure sowie Dialkylketone, z. B. Distearylketon, eingesetzt werden.

Beispiele für Weichmacher sind Dialkylphthalate wie Dioctylphthalat.

- Die thermoplastischen Formmassen können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, indem man die Komponenten in üblichen Mischvorrichtungen wie Schneckenextrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen

30 mischt und anschließend extrudiert. Nach der Extrusion wird das Extrudat abgekühlt und zerkleinert.

Die thermoplastischen Formmassen zeichnen sich durch eine hohe Wärmeformbeständigkeit bei guter Schlagzähigkeit aus. Gleichzeitig weisen die thermoplastischen Formmassen eine hohe Witterungs- und Alterungsbeständigkeit auf. Außerdem lassen sie sich gut einfärben.

- 35 Sie lassen sich zu Formkörpern, Folien oder Fasern verarbeiten. Sie können auch beispielsweise mittels bekannter Co-extrusionsverfahren in Form von Schichten (bevorzugt in Schichtdicken im Bereich von 100 µm bis 10 mm) auf Oberflächen, bevorzugt auf Thermoplaste wie z. B. Styrol-Acrylnitril-Copolymere, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymere (ABS), Polystyrol, und schlagzähes Polystyrol (HIPS) aufgebracht werden. Die Formmassen können beispielsweise im Automobilsektor, Haushalts- und Elektrobereich und für Freizeitartikel eingesetzt werden.

#### Beispiele

##### Reinigung von 1,1-Diphenylethylen (DPE)

- 45 Rohes DPE (Aldrich bzw. Herstellung durch Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit Acetophenon, Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und thermischer Eliminierung von Essigsäure) wird über eine Kolonne mit mindestens 50 theoretischen Böden (Drehbandkolonne; für größere Mengen Kolonne mit Sulzer-Packungen) auf 99,8% Reinheit aufdestilliert. Das meist schwach gelbe Destillat wird über eine 20 cm-Alox-Säule (Woelm-Alumina für die Chromatographie, wasserfrei) filtriert, mit 1,5 n sec-Butyllithium bis zur kräftigen Rotfärbung titriert und über eine einfache Brücke im Vakuum (1 mbar) abdestilliert. Das so erhaltene Produkt ist vollkommen farblos und kann direkt in die anionische Polymerisation eingesetzt werden.

##### Polymerisationen

- 55 Lösungen mit lebenden Anionen wurden grundsätzlich unter Reinststickstoff gehandhabt. Die Lösungsmittel wurden über wasserfreiem Aluminiumoxid getrocknet.

In den folgenden Beispielen steht S für Styrol und DPE für 1,1-Diphenylethylen und die Angaben in % beziehen sich auf das Gewicht, soweit nicht anders angegeben.

##### Messungen

- Die Teilchengrößen (Gewichtsmittelwerte  $d_{50}$ ) wurden mittels Ultrazentrifuge nach der Methode von Scholtan und Lange, Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972) Seiten 782 bis 796 bestimmt und daraus die integrale Massenverteilung der Teilchendurchmesser ermittelt. Als mittlerer Teilchendurchmesser ( $d_{50}$ -Wert der integralen Masseverteilung) ist der

65 Wert angegeben, bei dem je 50 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser unter bzw. über dem  $d_{50}$ -Wert aufweisen.



## Beispiel 1

## Poly[S-block-(S-co-DPE)] als Hartkomponente A

Ein sorgfältig inertisierter 10 l-Rührkessel wurde bei 23°C mit 5120 ml Cyclohexan, 1115 ml (1012 g; 9,71 mol) Styrol und 50 ml sec-Butyllithium (0,289 m in Cyclohexan) befüllt, auf 70°C eingestellt und nach 100 Minuten auf 50°C abgekühlt und 1113 ml (1139 g; 6,32 mol) austitriertes 1,1-Diphenylethylen zugegeben. Nun wurden alle 10 Minuten 2022 ml (1834 g; 17,62 mol) Styrol in 200 ml Schritten zugegeben. Nach 180 min wurde mit Ethanol bis zur Farblosigkeit titriert, die Polymerlösung durch Eintropfen in Ethanol gefällt, mehrmals mit Ethanol gewaschen und 2 Stunden bei 200°C i. V. getrocknet.

Gewicht: 3909 g (98,1%); Styrolgehalt (FTIR): 71,3% (ber. 71,4%); DPE-Gehalt (FTIR): 28,7% (ber. 28,6%); T<sub>g</sub> (DSC): Erste Stufe 110°C (Breite: 11°C); zweite Stufe 148°C (Breite 18°C); Molmassen (GPC; Polystyrol-Standard): M<sub>n</sub>: 140 000 g/mol, M<sub>w</sub>: 209 000 g/mol, M<sub>peakmax</sub>: 246 000 g/mol.

## Weichkomponente B (Pfropfkautschuk mit PBA-Kern)

## Pfropfgrundlage

Als Emulgator wurde handelsübliches K-C<sub>12-18</sub>-Paraffinsulfonat verwendet. Eine Emulsion aus 3,2 g Tricyclodecenylnylacrylat, 156,8 g n-Butylacrylat, 10 g Emulgator, 3 g Kaliumperoxodisulfat (KPS), 3 g Natriumhydrogencarbonat und 1,5 g Natriumpyrophosphat in 1500 g Wasser wurden unter Rühren auf 65°C erwärmt. 10 Minuten nach Einsetzen der Reaktion wurden innerhalb von 3 Stunden weitere 16,8 g Tricyclodecenylnylacrylat und 823,2 g n-Butylacrylat zudosiert und noch eine Stunde bei 65°C gehalten. Feststoffgehalt 9,5 Gew.-%.

12,5 g der erhaltenen Polybutylacrylat-Dispersion wurden mit 1500 g Wasser unter Zusatz von 3,0 g KPS, 3,0 g Natriumhydrogencarbonat und 1,5 g Natriumpyrophosphat unter Rühren auf 65°C erwärmt. Innerhalb von 3 Stunden wurden 20,0 g Tricyclodecenylnylacrylat, 980 g n-Butylacrylat und 3,0 g K-C<sub>12-18</sub>-Paraffinsulfonat zudosiert und eine Stunde bei 65°C gehalten. Der erhaltene Latex hatte nunmehr einen Feststoffgehalt von 40%.

1900 g Latex wurden unter Rühren mit weiteren 900 g Wasser und 1,0 g Kaliumperoxodisulfat bis zum Einsetzen der Reaktion auf 65°C gehalten, 4 g Emulgator und danach eine Mischung aus 3,5 g Tricyclodecenylnylacrylat und 168 g Styrol innerhalb von einer Stunde zugegeben und eine Stunde bei 65°C gehalten; es wurden weitere 3400 g Wasser, 6,5 g NaHCO<sub>3</sub> und 5,0 g KPS zugegeben, 1600 g n-Butylacrylat, 34 g Dicyclopentadienylnylacrylat und 50 g Butandioldiacrylat sowie 10 g Emulgator innerhalb von 3 Stunden bei 65°C zudosiert und eine Stunde bei 65°C weitergerührt.

## Pfropfhülle

6400 g der erhaltenen Dispersion wurden mit 2000 g Wasser verdünnt, 5,5 g KPS und 7,0 g Emulgator zugegeben und innerhalb von 3,5 Stunden 900 g Styrol und 50 g Acrylnitril zudosiert und weitere 2 Stunden bei 65°C gerührt (Feststoffgehalt: 31%). Mittlere Teilchengröße des Pfropfpolymerisats 800 nm. Das Pfropfpolymerisat wurde mittels Calciumchloridlösung bei 95°C gefällt, mit Wasser gewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet.

## Mischungen

Die Formmassen wurden durch Schmelzmischungen hergestellt. Je 3 kg der Bestandteile A und B wurden auf einem handelsüblichen Extruder (Werner & Pfleiderer, Modell ZSK 30) bei einer Massetemperatur von 250°C gemischt. Aus dem Extrudat wurden bei 220°C Prüfkörper gespritzt. Die ermittelten Kennzahlen sind in der untenstehenden Tabelle aufgeführt.

## Beispiel 2

Als Hartkomponente A wurde das in Beispiel 1 beschriebene Poly[S-block-(S-co-DPE)] und als Weichkomponente B der nachstehend beschriebene ABS-Pfropfkautschuk verwendet.

## Pfropfgrundlage

Durch Polymerisation von 60 Teilen Butadien in Gegenwart einer Lösung von 0,5 Teilen tert.-Dodecylmercaptan, 0,7 Teilen Natriumstearat als Emulgator, 0,2 Teilen Kaliumperoxodisulfat und 0,2 Teilen Natriumpyrophosphat in 80 Teilen Wasser wird bei 65°C und einem Druck von 3 bar ein Polybutadienlatex hergestellt. Man entspannt und evakuiert solange, bis der Butadiengehalt unter 10 ppm (parts per million dispersion) erreicht. Mittlere Teilchengröße des Polybutadienlatex 0,1 µm.

Man agglomeriert durch Zusatz von 11,5 Teilen einer 10%igen wässrigen Essigsäureanhydridlösung bis zu einer mittleren Teilchengröße von 0,5 bis 0,7 µm und stabilisiert durch Zugabe von 0,6 Teilen Na-C<sub>12-18</sub>-sulfonat gegen Koagulation.

## Pfropfhülle

140 Teile Polybutadien-Latex wurden mit 40 Teilen einer 95/5-Mischung aus Styrol-Acrylnitril und 50 Teilen Wasser gemischt, unter Rühren 0,08 Teile KPS und 0,05 Teile Lauroylperoxid zugefügt und 3 Stunden auf 65°C gehalten. Danach wurde mit 1%, bezogen auf Polymer, handelsüblichem 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol stabilisiert, mit 60%iger

Schwefelsäure bei 95°C gefällt, mit Wasser gewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet.  
Mischung von A und B wie in Beispiel 1 beschrieben.

## Vergleichsversuch

5

Hartkomponente handelsübliches SAN-Polymer (Styrol/Acrylnitril 67 : 33 w/w; VZ = 78).

Weichkomponente Butylacrylat-Kautschuk mit PSAN-Pfropfhülle, hergestellt wie folgt:

4400 g Wasser, 40 g n-Butylacrylat-Latex (40 gew.-%ig in Wasser;  $d_{50} = 80$  nm) als Saatlatex, 9,2 g Kaliumperoxodisulfat, 9 g Natriumhydrogencarbonat und 4,5 g Natriumpyrophosphat wurden unter Rühren auf 65°C erwärmt. Getrennt  
10 voneinander wurden ein Gemisch aus 2940 g n-Butylacrylat und 60 g DCPA und eine Lösung von 18 g Na-C<sub>12-18</sub>-Paraffinsulfonat innerhalb von 3 Stunden zugegeben. Mittlerer Teilchendurchmesser  $d_{50}$  des erhaltenen Latex 450 nm; Feststoffgehalt 39,8%.

4560 g Latex wurden mit 2600 g Wasser, 4,8 g Kaliumperoxodisulfat unter Rühren auf 65°C erwärmt und während einer Stunde ein Gemisch aus 390 g Styrol und 6,0 g Emulgator und während zweier weiterer Stunden eine Mischung aus  
15 600 g Styrol und 200 g Acrylnitril nach und nach zugesetzt. Nach Beendigung der Zugabe noch 2 Stunden bei 65°C gehalten. (Feststoffgehalt 34,8%; mittlere Teilchengröße 510 nm.

Es wurde mittels Calciumchloridlösung bei 95°C gefällt, mit Wasser gewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet.

Tabelle 1

20

Vicat-Erweichungstemperatur [°C] nach DIN 53 460

25	Beispiel	1	2	Vergleich
	Prüfvorschrift			
30	VST/A/50	131,8	128	105,3
	VST/B/50	94,5	93,9	86,2

35

## Patentansprüche

## 1. Mischung enthaltend, bezogen auf die Summe aus A und B:

A: 50 bis 90 Gew.-% mindestens eines harten Polymeren A mit einer Einfriertemperatur  $T_g$  von über 25°C ausgewählt aus Copolymerisaten A1 aus 50 bis 99 Mol.-% einpolymerisierten Einheiten des Styrols und 1 bis 50 Mol.-% einpolymerisierten Einheiten des 1,1-Diphenylethylens und/oder Blockcopolymerisaten A2, die mindestens einen Polystyrolblock und mindestens einen Poly(Styrol/Diphenylethylen)-Block der vorstehenden Zusammensetzung aufweisen, wie sie durch anionische Block( $\infty$ )polymerisation von Styrol bzw. Styrol und 1,1-Diphenylethylen erhalten werden können;

45 B: 10 bis 50 Gew.-% eines teilchenförmigen Pfropfcopolymerisats B mit mindestens einer Einfriertemperatur  $T_g$  von unter -10°C aus, bezogen auf die Summe aus B1 bis B3 bzw. gegebenenfalls B1 bis B4:

B1: 0 bis 90 Gew.-% eines ersten Pfropfkerns B1 mit einer Einfriertemperatur  $T_g$  von mehr als 25°C aus, bezogen auf die Summe aus B11 bis B14;

50 B11: 50 bis 99,8 Gew.-% einpolymerisierten Einheiten mindestens eines vinylaromatischen Monomeren B11; B12: 0,1 bis 20 Gew.-% einpolymerisierten Einheiten mindestens eines vernetzend wirkenden und ggf. pfropfaktiven zwei- oder mehrfunktionellen Monomeren B12 mit zwei oder mehr funktionellen Gruppen unterschiedlicher Reaktivität;

B13: 0,1 bis 20 Gew.-% einpolymerisierten Einheiten mindestens eines mindestens zwei- oder mehrfunktionellen, vernetzend wirkenden Monomeren B13 mit funktionellen Gruppen gleicher Reaktivität; sowie

55 B14: 0 bis 50% Gew.-% eines oder mehrerer copolymerisierbarer Monomere;

B2: 5 bis 90 Gew.-% einer ersten Pfropfhülle B2 bzw. eines Pfropfkerns mit einer Einfriertemperatur  $T_g$  von unter 0°C aus, bezogen auf die Summe aus B21 bis B24:

B21: 50 bis 99,9 Gew.-% mindestens eines Alkylacrylat-, Siloxan-, Dien- oder EPDM-Kautschuks;

60 B22: 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens eines polyfunktionellen, vernetzend wirkenden und/oder pfropfaktiven Monomeren B22 mit zwei oder mehr funktionellen Gruppen unterschiedlicher Reaktivität, das zugleich vernetzende und pfropfaktive Wirkung haben kann;

B23: 0 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer mit B21 und B22 copolymerisierbarer Monomere B23;

B3: 5 bis 90 Gew.-% einer (gegebenenfalls zweiten) Pfropfhülle B3 mit einer Einfriertemperatur  $T_g$  von mehr als 25°C aus, bezogen auf die Summe aus B31 bis B34:

65 B31: 5 bis 100% mindestens eines vinylaromatischen Monomeren;

B32: 0 bis 20% mindestens eines polyfunktionellen, vernetzend wirkenden und/oder pfropfaktiven Monomeren B32 mit zwei oder mehr funktionellen Gruppen unterschiedlicher Reaktivität, das zugleich vernetzende und pfropfaktive Wirkung haben kann;

B33: 0 bis 95% Cyclohexylmethacrylat;

B34: 0 bis 95% eines oder mehrerer copolymerisierbarer ungesättigter Monomere B34;

B4: 0 bis 50 Gew.-% mindestens einer weiteren, von B2 und/oder B3 verschiedenen Pfpfphülle B4 mit einer Einfriertemperatur  $T_g$  von mehr als 25°C, wobei die räumliche Reihenfolge der Pfpfphüllen B2, B3 und gegebenenfalls B4 beliebig ist mit der Maßgabe, daß zwischen dem Pfpfkern B1 und der Pfpfphülle B4 mindestens eine der Pfpfphüllen B2 und B3 angeordnet ist. 5

2. Mischung nach Anspruch 1, wobei die räumliche Reihenfolge der Bestandteile B1, B2, B3 und gegebenenfalls B4 beliebig ist mit der Maßgabe, daß entweder der Pfpfkern oder mindestens eine Pfpfphülle eine Einfriertemperatur  $T_g$  von unter 25°C und entweder der Pfpfkern oder mindestens eine Pfpfphülle eine Einfriertemperatur  $T_g$  von über 25°C aufweisen. 10

3. Mischung nach Anspruch 1, enthaltend ein teilchenförmiges Pfpfpcopolymerisat B mit einem mittleren Teilchendurchmesser ( $d_{50}$ ) von 100–10000 nm.

4. Mischung nach Anspruch 1, enthaltend mindestens 2 Pfpfkautschuke B und B', wobei sich B und B' hinsichtlich ihrer Teilchengröße ( $d_{50}$ ) und/oder ihrer Zusammensetzung voneinander unterscheiden.

5. Formmasse, enthaltend eine Mischung nach Anspruch 1, aus, bezogen auf die Summe aus A bis E: 15

A: 5–95% mindestens eines Copolymerisats A;

B: 5–95% mindestens eines Pfpfkautschuks B; sowie ferner insgesamt mindestens 1 Gew.-% der nachstehenden weiteren Bestandteile C, D und E:

C: 0–90% mindestens eines weiteren Copolymeren C;

D: 0–90% mindestens eines Polyphenylenethers D; 20

E: 0–90% mindestens eines üblichen Zusatzstoffs E.

25

30

35

40

45

50

55

60

65